

File 351:Derwent WPI 1963-2003/UD,UM &UP=200336  
(c) 2003 Thomson Derwent

7/5/3

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004155704

WPI Acc No: 1984-301243/198449

XRAM Acc No: C84-128238

Diester or polyester from alkoxyated butene diol - and (meth) acrylic acid, giving rapid hardening

Patent Assignee: BAYER AG (FARB )

Inventor: MEIXNER J; TRAENCKNER H J; WULFF C

Number of Countries: 008 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3319013	A	19841129	DE 3319013	A	19830526	198449 B
EP 127046	A	19841205	EP 84105430	A	19840514	198449
ES 8503014	A	19850501				198528
EP 127046	B	19880302				198809
DE 3469541	G	19880407				198815

Priority Applications (No Type Date): DE 3319013 A 19830526

Cited Patents: A3...8613; BE 548201; DE 2645657; GB 2025996; No-SR.Pub; US 3431227

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

DE 3319013	A	21		
------------	---	----	--	--

EP 127046	A	G		
-----------	---	---	--	--

Designated States (Regional): AT BE DE FR GB IT NL

EP 127046	B	G		
-----------	---	---	--	--

Designated States (Regional): AT BE DE FR GB IT NL

Abstract (Basic): EP 127046 A

Di- and polyesters containing-(meth)-acryloyl groups and consisting of co-condensed units of (A) 10 to 80% by weight of alkoxyated 2-butene-1,4-diol with a degree of alkoxylation of 1 to 4, (B) 0 to 60% by weight of at least one saturated or aromatic or ethylenically unsaturated dicarboxylic acid or anhydride thereof. (C) 0 to 60% by weight of at least one di- or trihydric saturated alcohol or alkoxylation product thereof with a degree of alkoxylation of 1 to 4 in the case of the dihydric alcohol or with a degree of alkoxylation of 2 to 6 in the case of the trihydric alcohol and (D) 10 to 60% by weight of acrylic acid, methacrylic acid or mixtures thereof.

(7pp)

DE 3319013 A

A di- and poly-ester with (meth)acryloyl gps. comprises condensed units of (A) 10-80 wt% alkoxyated butene-2 diol-1,4 with degree of alkoxylation 1-4, (B) 0-60% of a satd. or aromatic or ethylenically unsatd. carboxylic acid or anhydride, (C) 0-60% of an opt. alkoxyated diol or triol, with degree of alkoxylation 1-4 for diols or 2-6 for triols, and (D) 10-60% (meth)acrylic acid.

USE/ADVANTAGE - Is a binder for coatings, putties or primers, or

prodn. of mouldings, hardenable by irradiation or by a drier metal salt/hydroperoxide system. Substrates include paper, cardboard, films, leather, wood, synthetics, textiles, ceramics and metals.

Hardening is rapid and complete.

0/0

Title Terms: DI; ESTER; POLYESTER; ALKOXYLATED; BUTYLENE; DIOL; METHO;  
ACRYLIC; ACID; RAPID; HARDEN

Index Terms/Additional Words: METHACRYLIC

Derwent Class: A14; A23; A82; G02

International Patent Class (Additional): C08G-063/52; C08G-065/32;

C08L-067/06; C09D-003/68; C09D-005/34; C09K-003/10

File Segment: CPI

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
11 **DE 3319013 A1**

21 Aktenzeichen: P 33 19 013.5  
22 Anmeldetag: 26. 5. 83  
43 Offenlegungstag: 29. 11. 84

51 Int. Cl. 3:  
**C 08 G 63/52**

C 08 G 63/54  
C 08 G 63/66  
C 08 L 67/06  
C 09 D 3/68  
C 09 D 5/34  
C 09 K 3/10

DE 3319013 A1

71 Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

72 Erfinder:  
Meixner, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr.; Wulff, Claus,  
Dipl.-Chem. Dr.; Traenckner, Hans-Joachim,  
Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE

54 (Meth)-Acryloylgruppen enthaltende Di- und Polyester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft (Meth)-Acryloylgruppen enthaltende Di- und Polyester aus cokondensierten Einheiten von  
(A) 10 bis 80 Gew.-% oxalkyliertem Buten-2-diol-1,4 mit einem Oxalkylierungsgrad von 1 bis 4,  
(B) 0 bis 60 Gew.-% mindestens einer gesättigten oder aromatischen oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure oder dessen Anhydrids,  
(C) 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines zwei- oder dreiwertigen gesättigten Alkohols oder dessen Oxalkylierungsprodukts mit einem Oxalkylierungsgrad von 1 bis 4 im Falle des zweiwertigen Alkohols bzw. einem Oxalkylierungsgrad von 2 bis 6 im Falle des dreiwertigen Alkohols und  
(D) 10 bis 60 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Mischungen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

DE 3319013 A1

25.05.83

3319013

- 18 -

Patentansprüche

1.

(Meth)-Acryloylgruppen enthaltende Di- und Polyester aus cokondensierten Einheiten von

(A) 10 bis 80 Gew.-% oxalkyliertem Buten-2-diol-1,4 mit einem Oxalkylierungsgrad von 1 bis 4,

(B) 0 bis 60 Gew.-% mindestens einer gesättigten oder aromatischen oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure oder deren Anhydrid,

(C) 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines zwei- oder dreiwertigen gesättigten Alkohols oder dessen Oxalkylierungsprodukts mit einem Oxalkylierungsgrad von 1 bis 4 im Falle des zweiwertigen Alkohols bzw. einem Oxalkylierungsgrad von 2 bis 6 im Falle des dreiwertigen Alkohols und

(D) 10 bis 60 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Mischungen.

2. (Meth)-Acryloylgruppen enthaltende Diester gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus cokondensierten Einheiten von 47,8 bis 65 Gew.-% der Komponente (A) und 35 bis 52,2 Gew.-% der Komponente (D) bestehen.

3. Verfahren zur Herstellung von (Meth)-Acryloylgruppen enthaltenden Di- und Polyestern, dadurch gekennzeichnet, daß

- 5 (A) 10 bis 80 Gew.-% oxalkyliertes Buten-2-diol-1,4  
mit einem Oxalkylierungsgrad von 1 bis 4,
- (B) 0 bis 60 Gew.-% mindestens einer gesättigten  
oder aromatischen oder ethylenisch ungesättigten  
Dicarbonsäure oder deren Anhydrid,
- 10 (C) 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines zwei- oder  
driewertigen gesättigten Alkohols oder dessen  
Oxalkylierungsprodukts mit einem Oxalkylierungsgrad  
von 1 bis 4 im Falle des zweiwertigen Alkohols bzw.  
einem Oxalkylierungsgrad von 2 bis 6 im Falle des  
driewertigen Alkohols und
- (D) 10 bis 60 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure  
oder deren Mischungen -
- 15 im Falle der Diester aus (A) und (D) werden 47,8  
bis 56 Gew.-% der Komponente (A) und 35 bis 52,2  
Gew.-% der Komponente (D) eingesetzt-bei Temperaturen  
von 75 bis 130°C in einem wasserunlöslichen  
Lösungsmittel unter azeotropen Bedingungen in Ge-  
genwart von sauren Katalysatoren und Inhibitoren so  
20 lange erhitzt werden, bis sich kein Wasser mehr  
abscheidet und das verbleibende Lösungsmittel  
abdestilliert wird.

25.05.20

3

3319013

- 20 -

4. Verwendung der Polyester gemäß den Ansprüchen 1 und 2 als strahlenhärtbare oder durch Sikkativmetallsalz/Hydroperoxid härtbare Bindemittel für Überzugsmittel, Kitte oder Spachtelmasse oder zur Herstellung von Formkörpern.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT      5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen      Fr/ABc      25. Mai 1953

(Meth)-Acryloylgruppen enthaltende Di- und Polyester,  
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

- Die Erfindung betrifft (Meth)-Acryloylgruppen enthaltende Di- und Polyester auf Basis von (Meth)-Acrylsäure, oxalkyliertem Buten-2-diol-1,4 sowie gegebenenfalls weiteren zwei- und/oder dreiwertigen gesättigten Alkoholen oder deren Oxalkylierungsprodukten, Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, die durch Strahlenhärtung und überraschenderweise auch durch Härtung mittels Sikkativmetallsalzen und Hydroperoxiden in vernetzte Produkte überführt werden können.
- 5
- 10 Vorzugsweise finden sie als Bindemittel für Überzugs- oder Spachtelmassen sowie zur Herstellung von Formkörpern Verwendung.

- Es ist bekannt (DE-OS 28 04 216), ungesättigte, monomerenfreie Polyester, die keine (Meth)-Acryloylgruppen enthalten, mit Sikkativmetallsalzen und Hydroperoxid auszuhärten. Diese enthalten Ether des Allylalkohols
- 15

(z.B. Trimethylolpropandiallylether) als reaktive Komponente. Die Reaktivität (besonders bei der Strahlenhärtung) sowie die Witterungsbeständigkeit solcher Systeme ist jedoch für einige Anwendungsbereiche zu gering.

- 5 Dem Fachmann ist weiter geläufig, daß oligomere, mindestens zwei (Meth)-Acryloylgruppen tragende Verbindungen durch Strahlenhärtung (z.B. Elektronenstrahlhärtung oder UV-Härtung) in vernetzte Produkte überführt werden können. Jedoch ist eine Härtung mit Sikkativmetallsalzen und Hydroperoxid für eine technische Verwendung  
10 zu langsam und unvollständig.

- Es ist ferner bekannt (DE-OS 27 36 627), spezielle (Meth)-Acryloylgruppen tragende Verbindungen der Härtung mit Metallsalzen von Sikkativsäuren und Hydroperoxid  
15 zugänglich zu machen, indem gleichzeitig zu (Meth)-Acryloylgruppen tragenden Verbindungen teilacrylierte Di-, Tri- oder Tetraole vorhanden sind, deren nicht veresterte Hydroxylgruppen durch (Meth)-Allylalkohol oder Benzylalkohol verethert worden sind. Für eine prak-  
20 tische Anwendung sind jedoch noch schnellere Härtungszeiten erforderlich bzw. wünschenswert.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, (Meth)-Acryloylgruppen enthaltende Systeme bereitzustellen, die neben der Strahlenhärtung auch der Härtung mit Sikkativmetallsalz/Hydroperoxid zugänglich sind. Dabei soll auf  
25 die Anwesenheit von Allyl- bzw. Benzylethergruppen verzichtet werden, um eventuelle Nebenreaktionen dieser



Gruppen mit Luftsauerstoff sowie schlechte Witterungsbeständigkeit der daraus gefertigten Lacke zu verhindern.

- Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß Di- und Polyester hergestellt wurden, die in cokondensierten Einheiten oxalkyliertes Buten-2-diol-1,4, gegebenenfalls weitere zwei- und/oder dreiwertige gesättigte Alkohole, Dicarbonsäuren oder deren Anhydride und zwingend (Meth)-Acrylsäure enthalten.
- 10 Es ist als äußerst überraschend zu werten, daß erfindungsgemäße Produkte durch die Anwesenheit von cokondensiertem oxalkyliertem Buten-2-diol-1,4 auch in Abwesenheit von Allyl- oder Benzylethergruppen außerordentlich schnell und vollständig aushärten. Ferner ist es
- 15 überraschend, daß die erfindungsgemäßen Systeme auch dann schnell und vollständig durch Sikkativmetallsalz/Hydroperoxid aushärten, wenn keine ungesättigten Dicarbonsäureeinheiten im Molekül vorhanden sind.

- Gegenstand der Erfindung sind somit (Meth)-Acrylolgruppen enthaltende Di- und Polyester aus cokondensierten Einheiten von:
- 20

(A) 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 75 Gew.-%, oxalkyliertem Buten-2-diol-1,4 mit einem Oxalkylierungsgrad von 1 bis 4, vorzugsweise 2 bis 4,

- (B) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 45 Gew.-%, mindestens einer gesättigten oder aromatischen oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure oder deren Anhydrid,
- 5 (C) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 45 Gew.-%, mindestens eines zwei oder dreiwertigen gesättigten Alkohols oder dessen Oxalkylierungsprodukts mit einem Oxalkylierungsgrad von 1 bis 4 im Falle des
- 10 zweiwertigen Alkohols bzw. mit einem Oxalkylierungsgrad von 2 bis 6 im Falle des dreiwertigen Alkohols und
- (D) 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 14 bis 55 Gew.-%, Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Mischungen,

15 für den Fall der Diester aus (A) und (D) bestehen diese aus cokondensierten Einheiten von 47,8 bis 65 Gew.-% der Komponente (A) und 35-52,2 Gew.-% der Komponente D.

20 Als gesättigte oder aromatische oder ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäure (B) können beispielsweise eingesetzt werden: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Endo-methylentetrahydrophthalsäure, o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Bevorzugt sind Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure und Adipinsäure.

25 Beispiele für aliphatisch gesättigte zwei- oder dreiwertige Alkohole (C) sind: Ethylenglykol, Propylengly-

kol-1,2, Propylenglykol-1,3, Butandiol-1,2, Butandiol-  
1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,3, Hexandiol-1,6,  
2-Ethylhexandiol-, Glycerin, Trimethyloläthan, Tri-  
methyloopropan, Butantriol, Pentantriol und Hexan-  
5 triol. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2  
und Trimethyloopropan. Es können auch oxalkylierte  
Derivate der gesättigten Alkohole eingesetzt werden.  
Bei den zweiwertigen Alkoholen sollte für diesen Fall  
der Oxalkylierungsgrad 1 bis 4, vorzugsweise 2 bis 4,  
10 bei den dreiwertigen Alkoholen 2 bis 6, vorzugsweise 2,5  
bis 4 betragen.

Der Oxalkylierungsgrad gibt die Anzahl der Mole 1,2-Al-  
kylenoxid an, die an ein Mol Diol bzw. Triol im Durch-  
schnitt angelagert worden sind. Als 1,2-Alkylenoxide  
15 kommen Ethylenoxid oder Propylenoxid oder deren Mischun-  
gen in Frage.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Ver-  
fahren zur Herstellung von (Meth)-Acryloylgruppen ent-  
haltenden Di- und Polyestern, dadurch gekennzeichnet,  
20 daß

- (A) 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 75 Gew.-%,  
oxalkyliertes Buten-2-diol-1,4 mit einem Oxalky-  
lierungsgrad von 1 bis 4, vorzugsweise 2 bis 4,
- (B) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 45 Gew.-%, min-  
25 destens einer gesättigten oder aromatischen oder  
ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure oder de-  
ren Anhydrid,

- 5 (C) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 45 Gew.-%, mindestens eines zwei- oder dreiwertigen gesättigten Alkohols und/oder dessen Oxalkylierungsprodukts mit einem Oxalkylierungsgrad von 1 bis 4 im Falle der zweiwertigen Alkohole bzw. mit einem Oxalkylierungsgrad von 2 bis 6 im Falle der dreiwertigen Alkohole und
- (D) 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 14 bis 51 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Mischungen—
- 10 im Falle der Diester aus (A) und (D) werden 47,8 bis 65 Gew.-% der Komponente (A) und 35-52,2 Gew.-% der Komponente (D) eingesetzt—bei Temperaturen von 75 bis 130°C in einem wasserunlöslichen Lösungsmittel unter azeotropen Bedingungen in Gegenwart von sauren Katalysatoren und Inhibitoren so lange erhitzt werden, bis
- 15 sich kein Wasser mehr abscheidet und das verbleibende Lösungsmittel abdestilliert wird. Bei Mitverwendung von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren kann es von Vorteil sein, die Polykondensation unter Stickstoff durchzuführen. Es ist natürlich auch möglich, statt einer
- 20 azeotropen einstufigen Kondensation auch eine Veresterung in mehreren Schritten durchzuführen, z.B. indem in einer Schmelzkondensation bei 150°C-180°C die Komponenten A bis C oder Teile daraus vorverestert werden und das entstandene Vorprodukt anschließend unter azeotropen Bedingungen mit (Meth)-Acrylsäure weiterverestert wird.
- 25

Saure Katalysatoren, die die Veresterung beschleunigen, sind z.B. Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und

Naphthalinsulfonsäure. Sie werden in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Summe der Komponenten (A) bis (D), eingesetzt.

Die Säurezahlen der Di- und Polyester können 1-50, vorzugsweise 3-40, mg KOH pro g Substanz und die als Zahlenmittel bestimmten durchschnittlichen Molekulargewichte  $\bar{M}_n$  240-5000, vorzugsweise 320-2000 betragen. Um die erfindungsgemäßen Produkte vor unerwünschter vorzeitiger Polymerisation zu bewahren, empfiehlt es sich, bereits bei der Herstellung 0,001-0,1 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren oder Antioxidantien, bezogen auf Summe aus (A) bis (D), zuzusetzen. Geeignete Stabilisatoren sind z.B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben Weyl), 4. Auflage, Band XIV/1, S. 433 ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, beschrieben.

Die Umsetzungsprodukte können ohne zusätzliche copolymerisierbare Monomere oder Lösungsmittel zur Anwendung gelangen, da es sich um niedrig viskose Produkte handelt, gewünschtenfalls ist es jedoch möglich, die erfindungsgemäßen Polykondensate mit inerten Lösungsmitteln oder copolymerisierbaren Monomeren abzumischen. Die Zusätze können bis etwa 60 Gew.-%, vorzugsweise bis 40 Gew.-%, bezogen auf Mischung Reaktionsprodukt und Lösungsmittel oder Monomere, betragen.

Weiterhin ist es ebenfalls möglich, die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte mit Hilfe externer Emulgatoren und gegebenenfalls üblicher in der Emulsions-technik angewandter Hilfsmittel in Wasser zu emulgieren und als Emulsionen zu applizieren.

Hierfür geeignete Emulgatoren sind z.B. in Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie, Bd. 10, 4. Auflage, Kap. Emulsionen, S. 449 ff beschrieben.

- 5 Besonders bevorzugte Emulgatoren sind copolymerisierbare ungesättigte Alkylenoxygruppen enthaltende Polyesteremulgatoren, wie sie in DE-OS 29 05 666 und deutscher Patentanmeldung P 32 00 907.0 beschrieben werden.

- 10 Die Emulsionen können 10-70 Gew.-%, vorzugsweise 30-70 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte enthalten. Die Herstellung der Emulsionen kann durch Einrühren von Wasser in das Gemisch aus erfindungsgemäßigem Di- und Polyester und Emulgator z.B. durch einfaches Rühren oder mittels Dissolver erfolgen.

- 15 Zur Ausbildung einer feinteiligen Emulsion, d.h. zur besseren Einbringung der Scherkräfte ist portionsweiser Wasserzusatz bei Temperaturen unter 30°C vorteilhaft. Bei optimaler Scherung werden Öl-in-Wasser-Emulsionen gebildet.

- 20 Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte können die zur Erzielung besonderer technischer Effekte notwendigen Komponenten wie Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Thixotropiermittel und Glättmittel, Abdeckmittel zur Ausschaltung der Luftinhibierung, Mattierungsmittel und Verlaufsmittel usw. in üblichen Mengen enthalten.

Verwendung finden die erfindungsgemäßen Polykondensa-  
tionsprodukte als strahlenhärtbare oder durch Sikkativ-  
metall/Hydroperoxid härtbare Bindemittel und Überzugs-  
mittel, Kitte oder Spachtelmassen oder zur Herstellung  
5 von Formkörpern.

Falls die erfindungsgemäßen Produkte Verwendung als  
Überzugsmittel finden, kann das Auftragen auf geeignete  
Substrate mittels in der Lackindustrie üblichen Methoden,  
wie Sprühen, Walzen, Rakeln, Drucken, Tauchen, Fluten,  
10 Streichen oder Pinseln erfolgen.

Geeignete Substrate sind Papier, Kartonagen, Folien,  
Leder, Holz, Kunststoffe, Textilien, keramische Materia-  
lien oder Metalle.

Die Härtung der Produkte kann mittels energiereicher  
15 Strahlung, wie UV-Licht, Elektronen- oder Gammastrahlen  
oder durch thermische Polymerisationsinitiatoren oder  
bevorzugt durch Härtung mit Metallsalzen von Sikkativ-  
säuren und Hydroperoxiden bei Raumtemperatur erfolgen.

Unter Metallsalzen von Sikkativsäuren werden Kobalt-  
20 und Mangansalze von Säuren wie Leinölfettsäuren, Tallöl-  
fettsäuren, Sojafettsäuren, von Harzsäuren wie Abietin-  
säure und Naphthensäure oder von Essigsäure oder  
Isooctansäure verstanden. Bevorzugt wird Kobaltoctoat,  
Kobaltnaphthenat und Kobaltacetat. Die Metallsalze der  
25 Sikkativsäuren werden vorzugsweise in Form von wäßrigen

oder organischen Lösungen in solchen Mengen eingesetzt, daß der Metallgehalt, bezogen auf Di- und/oder Polyester, 0,005 bis 1 Gew.-% entspricht.

- Als Hydroperoxide seien beispielsweise genannt: tert.-  
5 Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, 2,5-Dimethyl-  
hexan-2,5-hydroperoxid, Cyclohexanonhydroperoxid, Methyl-  
ethylketonhydroperoxid, Diisopropyl-benzol-monohydro-  
peroxid, Wasserstoffperoxid. Vorzugsweise werden die Hy-  
droperoxide in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf  
10 Di- und/oder Polyester, eingesetzt.

- Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher  
erklären. Die Viskositätsmessungen wurden im Höppler  
Kugelfallviskosimeter (DIN 53015) bei 20°C durchgeführt.  
Die angegebenen Prozentgehalte beziehen sich auf das  
15 Gewicht. In allen Beispielen wurde die Kondensation in  
Gegenwart von 0,75 Gew.-% p-Toluolsulfonsäure als Kata-  
lyзатор und 0,02 Gew.-% p-Methoxyphenol + 0,02 Gew.-%  
Di-tert.-butylhydrochinon als Inhibitoren, stets be-  
zogen auf Summe der Komponenten (A) und (D), eingesetzt.



Beispiel 1

98 g Maleinsäureanhydrid, 176 g oxethyliertes Buten-2-diol-1,4 mit einem Oxethylierungsgrad von 2, 80,4 g Trimethylolpropan und 108 g Acrylsäure werden 70 %ig in Toluol gelöst und bei 110-120°C so lange unter Stickstoff erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach Abkühlen wird bei 50-90°C das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert. Der Polyester hat folgende Kennzahlen: Säurezahl: 9, Viskosität: 10.100 mPa.s.

10 Beispiel 2

98 g Maleinsäureanhydrid und 88 g oxethyliertes Buten-2-diol-1,4 mit einem Oxethylierungsgrad von 2 werden zusammen bei 150°C unter N<sub>2</sub> Atmosphäre 4 Stunden erhitzt. Nach Zugabe von 176 g oxethyliertem Buten-2-diol-1,4 (Oxethylierungsgrad 2), 57,6 g Acrylsäure und 166 g Toluol wird unter N<sub>2</sub> bei 110-120°C so lange erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach Abkühlen wird bei 50-90°C das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert. Der Polyester hat folgende Kennzahlen: Säurezahl: 10; Viskosität: 2630 mPa.s.

Beispiel 3

146 g Adipinsäure, 176 g oxethyliertes Buten-2-diol-1,4 (Oxethylierungsgrad 2), 80,4 g Trimethylolpropan und 108 g Acrylsäure werden wie in Beispiel 1, jedoch unter Luftzufuhr statt unter N<sub>2</sub> kondensiert. Der Polyester hat eine Säurezahl von 10,5 und eine Viskosität von 3570 mPa.s.

Beispiel 4

74 g Phthalsäureanhydrid, 49 g Maleinsäureanhydrid,  
80,4 g Trimethylolpropan, 176 g oxethyliertes Buten-2-  
diol-1,4 (Oxethylierungsgrad 2) und 108 g Acrylsäure  
5 werden wie in Beispiel 1 kondensiert. Der Polyester  
hat folgende Kennzahlen: Säurezahl: 35; Viskosität:  
18300 mPa.s.

Beispiel 5

98 g Maleinsäureanhydrid, 116,2 g oxethyliertes Buten-  
10 2-diol-1,4 (Oxethylierungsgrad 2), 204,6 g oxethylier-  
tes Trimethylolpropan (Oxethylierungsgrad 4) und 72 g  
Acrylsäure werden wie Beispiel 1 kondensiert. Poly-  
esterkennzahlen: Säurezahl = 7; Viskosität = 34600 mPa.s

Beispiel 6

15 98 g Maleinsäureanhydrid, 176 g oxethyliertes Buten-2-  
diol-1,4 (Oxethylierungsgrad 2), 80,4 g Trimethylol-  
propan und 129 g Methacrylsäure werden wie in Beispiel  
3 kondensiert. Der Polyester hat folgende Kennzahlen:  
Säurezahl: 17,5; Viskosität: 4150 mPa.s.

20 Beispiel 7

98 g Maleinsäureanhydrid, 330 g oxpropyliertes Buten-2-  
diol-1,4 (Oxpropylierungsgrad 4), 80,4 g Trimethylol-  
propan und 108 g Acrylsäure werden wie in Beispiel 1  
kondensiert. Der Polyester hat folgende Kennzahlen:  
25 Säurezahl: 10; Viskosität: 4350 mPa.s.

Beispiel 8

148 g Phthalsäureanhydrid, 176 g oxethyliertes Buten-2-  
diol-1,4 (Oxethylierungsgrad 2) und 80,4 g Trimethylol-  
propan werden unter  $N_2$  bei  $150^\circ C$  bis zu einer Säurezahl  
5 von 23 erhitzt. Nach Zugabe von 108 g Acrylsäure, 3,5  
g p-Toluol-sulfonsäure und 200 g Toluol wird bei  $100-$   
 $120^\circ C$  unter  $N_2$  so lange erhitzt, bis sich kein Wasser mehr  
abscheidet. Nach Abkühlen wird bei  $50-90^\circ C$  das Lösungs-  
mittel im Vakuum abdestilliert. Der Polyester hat fol-  
10 gende Kennzahlen: Säurezahl: 19; Viskosität: 35770 mPa.s.

Beispiel 9

176 g oxethyliertes Buten-2-diol-1,4 (Oxethylierungs-  
grad 2) und 144 g Acrylsäure werden wie in Beispiel 3  
kondensiert. Der Diester hat folgende Kennzahlen:  
15 Säurezahl: 5; Viskosität: 43 mPa.s. Das Produkt kann  
als reaktiver Verdünner eingesetzt werden.

Vergleichsbeispiel 1

98 g Maleinsäureanhydrid, 150 g oxethyliertes Buten-2-diol-1,4 (Oxethylierungsgrad 2) und 54 g Benzylalkohol werden unter  $N_2$  bei 150-180°C bis zu einer Säurezahl von 32 kondensiert; Viskosität: 19000 mPa.s. Dieser Vergleich (Ergebnisse siehe Tabellen 1 und 2) zeigt, daß bei Abwesenheit von (Meth)Acryloylgruppen trotz Vorhandensein von oxethylierten Butendioleinheiten keine befriedigende Härtung durch Sikkativmetallsalz/Hydroperoxid erfolgt.

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 3 wird exakt wiederholt mit der Änderung, daß anstelle von 176 g oxethyliertem Butendiol-2-diol-1,4 (Oxethylierungsgrad 2) eine äquivalente Menge (d.h. 178 g) oxethyliertes Butandiol-1,4 (Oxethylierungsgrad 2) eingesetzt wird. Der erhaltene Polyester hat folgende Kennzahlen: Säurezahl 13, Viskosität 2700 mPa.s. Das Verhalten bei der Härtung mit Sikkativmetallsalz/Hydroperoxid geht aus den Tabellen 1 und 2 hervor.

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 9 wird exakt wiederholt mit der Änderung, daß anstelle von 176 g oxethyliertem Buten-2-diol-1,4 (Oxethylierungsgrad 2) eine äquivalente Menge Buten-2-diol-1,4 (88 g) eingesetzt wird. Während der Kondensation entsteht aus dem Buten-2-diol-1,4 durch Wasserabspaltung flüchtiges Dihydrofuran. Im wesentlichen wird daneben Acrylsäure zurückerhalten.

# Härtung der Produkte:

Als Maß für die Geschwindigkeit der Aushärtung sind die Gelierzeiten angegeben. Sie wurden durch Blockhärtung der Polyester (10 g Ansätze) bei 20°C im Wasserbad ermittelt. Die Härtungen wurden durch Zusatz von 4 % Cyclohexanonhydroperoxid und 1,2 % Kobaltoctoatlösung mit einem Metallgehalt von 2,2 % eingeleitet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beispiel-Nr.	Gelierzeit (min)
1	10
2	24
3	9
4	7
5	42
6	5
7	60
8	8
9	41
Vergleichsbeispiel 1	240
Vergleichsbeispiel 2	100

Anwendung der erfindungsgemäßen Polyester als Bindemittel für wasseremulgierbare Überzugsmittel:

Zur Herstellung von Emulsionen wurden je 200 g der Polyesterharze der Beispiele 1-8 sowie der Vergleichs-

28.05.83

19  
- 18 -

3319013

beispiele 1 und 2 mit 50 g eines Emulgatorpolyesters  
(1) gemischt, mit jeweils 110 g Wasser im Dissolver bei  
8000 U/min 2 Minuten geschert und anschließend mit Wasser  
unter Rühren (1000 U/min) auf 50 % Festkörpergehalt  
eingestellt. Es entstanden Öl-in-Wasser-Emulsionen.  
Diese Emulsionen wurden mit 2 % Kobaltacetatlösung (5 %  
Metallgehalt) und 3 % einer 35 %igen wäßrigen  $H_2O_2$ -  
Lösung versetzt und auf Glasplatten aufgezogen (Naß-  
filmdicke: 90  $\mu m$ ). Die Trocknungszeiten bei Raumtem-  
peratur (24°C) sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

(1) Der Emulgatorpolyester wird gemäß deutscher  
Patentanmeldung P 32 00 907.0, Seite 14, Zeilen  
12-16 hergestellt. Danach werden 175 g Malein-  
säureanhydrid, 643 g Polyethylenglykol (Molge-  
wicht  $\bar{M}_n$  400) und 214 g Trimethylolpropandibenzyl-  
ether unter  $N_2$ -Strom bei 190°C in der Schmelze  
bis zur Säurezahl 7 kondensiert. Die OH-Zahl des  
Polyesters beträgt 36 und die Viskosität 20.500 mPa.s.

Tabelle 2.

Beispiel-Nr.	Zeit bis zur Durchhärtung (min)
1	105
2	97
3	130
4	92
5	124
6	79
7	190
8	115

Le A 22 342

20.10.00

20

3319013

- 17 -

Beispiel-Nr.

Zeit bis zur Durchhärtung  
(min)

---

Vergleichsbeispiel 1

mehr als 9 Stunden

Vergleichsbeispiel 2

360